

CORROSION PREVENTIVE METALLIC PRODUCT

Publication number: JP61182940

Publication date: 1986-08-15

Inventor: SHIODA TOSHIAKI, NISHIHARA MINORU, WAKANO SHIGERU, OGUSHI MASUHITO, ISHIDA HIDEAKI, OTSUKA HIROSHI

Applicant: SUMITOMO METAL IND; CHISSO CORP

Classification:

- international: *B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; B32B15/092; B32B15/095; B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; (IPC1-7): B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08*

- European:

Application number: JP19850023453 19850212

Priority number(s): JP19850023453 19850212

Report a data error here

Abstract not available for JP61182940

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 5

【添付書類】

6 

刊行物 5

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-182940

⑬ Int. Cl. ⁴	⑭ 識別記号	⑮ 庁内整理番号	⑯ 公開 昭和61年(1986) 8月15日
B 32 B 13/08		2121-4F	
B 05 D 7/14		7043-4F	
// B 05 D 7/24		7043-4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 防食金属製品

⑱ 特 願 昭60-23453

⑲ 出 願 昭60(1985) 2月12日

⑳ 発 明 者 堀 田 俊 明 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社
中央技術研究所内㉑ 発 明 者 西 原 実 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社
中央技術研究所内㉒ 発 明 者 若 野 茂 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社
中央技術研究所内

㉓ 発 明 者 大 串 益 人 横浜市区乙船町10番1号

㉔ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目16番地

㉕ 出 願 人 チ ャ ソ 株 式 会 社 大阪市北区中之島3丁目5番32号

㉖ 代 理 人 弁護士 広 瀬 肇一

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

防食金属製品

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と防錆剤不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

(2) 防錆剤不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、有機エステルもしくはその部分加水分解物との混合液、または該混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、
ならびに

① アルミニウム含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と防錆剤不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、防錆剤不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、有機エステルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

反応混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

から成る群より選ばれた塗布液の塗布・焼付により形成された硬化皮膜を塗面に有することを特徴とする金属製品。

(2) 硬化皮膜の下部として下地処理のタロート皮膜をさらに有する特許請求の範囲第1項記載の金属製品。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、金属に塗布樹脂系の防食保護皮膜を形成した金属製品に関する。

(従来の技術)

鉄板、金属製品、たとえば、めっき鋼板の防錆処理および塗膜下地処理としては、タロート処理が一般的である。しかし、その処理は、いわゆる防錆膜厚度のものではない。

近年、鋼板などの耐食性を向上させるための新しい防食保護皮膜が多数提案されている。たとえば、特公昭54-34400号、特開昭54-77515号、

図55—62971号、図57—105344号などに、コロイド状シリカと水性または水分散性の有機樹脂とから成る有機・無機複合膜が提案されている。

しかし、上述従来はいずれも、有機樹脂が親水性であるため、十分な耐食性を有しているとは言いがたい。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、金属製品の防錆処理、塗膜下地処理として優れた耐水性、耐食性を有する新規な防食保護膜を有する金属製品を提供することである。

(問題を解決するための手段)

本発明者は、特に反応性の高いアルコキシランを含有塗布液、具体的には、(a)アミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、または(4)脂肪族不飽和結合含有アルコキシランと環状エステルとの混合物、のいずれかを塗膜成分とする塗布液を金属製品の表面に塗布したのち、塗膜を加熱硬化することにより得た硬化膜が、上記目的の達成を可能

反応生成物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

から成る膜より厚ばれる塗布液の塗布・焼付により形成された硬化膜を表面に有すること特徴とする金属製品である。

本発明の1層膜によると、金属製品は、上記硬化膜のほかに、さらに下地層としてクロマト膜を有している。

(作用)

本発明において使用するアミノ基含有アルコキシランとしては、分子内に活性水素を有するアミノ、すなわち一価または二価アミンの構造と、加水分解性シランの構造の両方を含有するものであればよく、特に特定の化合物には制限されない。商業生産され、容易に入手である実用なものとして、3-アミノプロピルトリエトキシランが挙げられる。別の例として、3-(α -アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシランがある。

このアルコキシランは、シランカップリング

特開昭61-182940(2)

にすること、上記の(a)と(b)の両者を併用するときにより良い塗膜物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

ここに、本発明は、

(a)アミノ基含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

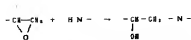
(b)脂肪族不飽和結合含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と、環状エステルもしくはその部分加水分解物との混合物、または該混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

ならびに (a)アミノ基含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させるいは反応させて、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪族不飽和結合含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と、環状エステルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

剤の使用にあたって通常行われる如く、予め部分的に加水分解したもの、すなわち一価水素結合によりオリゴマーの状態でした部分加水分解物を使用することもできる。

一方、このアルコキシランと反応させる脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物としては、ビニル基、ビニリデン基、アタリロキシ基、またはアタリロキシ基のような脂肪族不飽和結合とエポキシ基とを同一分子内に有する化合物であれば、本発明の目的を達することは可能である。代表例として、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどを挙げることが出来る。

本発明によると、上記のアミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させて、塗布液を塗布する。この反応により、次式に示すエポキシ開環反応によって、脂肪族不飽和結合、ヒドロキシ基、アミノ基(またはイミノ基)、およびアルコキシ基といった官能基を同一分子内に含む化合物が生成する。



したがって、この反応生成物を主として塩基性を有する塩、塩酸塩とすると、これらの反応性に富むさまざまな官能基の両次の架橋結合によって、造膜性、密着性、高強度、耐水性、防錆性等の本発明の硬化膜に特有のすぐれた特性が発揮される。この反応生成物を一部加水分解した部分加水分解物を塗膜成分として同時に有膜に塗布する。

上記両成分の反応による塗布膜の調製にあたっては、反応度の防止、反応制御のし易さ、硬化膜下による取扱いの容易さ、種々変化に対する安定性向上などの要から、原料および反応物の両方を溶解することでも有用溶媒を使用することが選択される。アミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物は、反応性が非常に高いので、たとえ、適度な加温下で一方向の反応成分を滴下するといった方法で種々に反応を進行させることができる。

本発明の第2の態様によると、上記のアミノ基

を有するエポキシの部分加水分解物が挙げられる。これらのいずれも使用できるが、代表例としてはネトラエトキシシランが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランと環状エステルとの混合物から成る塗布膜は、使用に際して、塗布を容易かつ均一にするために予め厚さを調整して塗布することが望ましいが、もちろん塗布後の厚みの存在下で両者を混合することも可能であり、何ら問題はない。また、この両成分のいずれか一方もしくは両方に部分加水分解物を混入することも、あるいは両成分を混合後一部加水分解することにより両部分加水分解物としてもよい。この第2の態様の塗布膜も、最初に述べた塗布膜と同様に、塗膜成分に反応性に富む官能基が多量に存在するために、高次の架橋結合が可能であり、同様にすぐれた硬化膜の性質を発揮することができる。

以上のようにして製造された2種類の塗布膜、すなわちアミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物

特開昭61-182940(3)

含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物を含む塗布膜から形成した硬化膜と同様のすぐれた塗膜性能が、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランと環状エステルとの混合物を含む塗布膜からも得ることが出来る。

この第1の態様の場合に使用する脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランとしては、同一分子内に前述したような脂肪族不飽和結合と加水分解性のシラン構造を有するものであれば、特に限定されるものではないが、容易に入手できる実用的なものとしては、市販のシランカップリング剤があり、またこれらの部分加水分解物も使用可能である。その代表例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ヒムルトリメトキシシランなどが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランに混合する環状エステルとしては、モノアルキルリアルコキシシラン、フェニルリアルコキシシラン、およびネトラアルコキシシラン、またはこ

を塗膜成分とする塗布膜と、脂肪族不飽和結合含有シランと環状エステルとの混合物を塗膜成分とする塗布膜の両者を混合して使用することも可能であり、むしろ両方を混合使用することによって、塗膜の耐アルカリ性などの性能を向上させることができる。

なお、かかる両成分の2種類の塗布膜の混合物を調製するにあたっては、上に述べたようにして塗布液調製と同様にそれぞれに調整した後に混合する方法だけでなく、各種の成分添加順序を採用できる。たとえば、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシラン、環状エステルおよびアミノ基含有アルコキシシランが存在する系に脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物を滴下するか、もしくは脂肪族不飽和結合含有アルコキシシラン、環状エステルおよび脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物が存在する系にアミノ基含有アルコキシシランを滴下する方法も採用しうる。すなわち、この4成分を含む混合物の場合には、アミノ基含有アルコキシシランと不飽和エポキシ化合物とを主たる反応基

せておく必要はなく、4成分の混合物に重合物を反応させても構わない。いずれの方法を採用するにしても、アミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる条件および使用しうる増粘の増減は、既に述べたとおりである。

本発明において使用するアルコキシシランなどの各成分は、いずれも単独でも塗膜形成能があるため、それらの使用割合は広範囲に変動させることが出来る。

以上のようにして調製された本発明で使用する塗布液は、いずれの場合も、塗布および加熱硬化される過程において、加水分解性のシラン成分が空気中の水分などにより加水分解および加水分解することにより、ポリシロキサンに変化して塗膜の構成成分となるのである。ただし、この重合反応をより確實に起こさせるためには、各加水分解性原料、すなわち、アミノ基含有アルコキシシラン、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシラン、あるいは塩基エスルの少なくとも1種を予め部分

ウムなどの過剰量を含めつつ調製、アルミニウムめっき基板、あるいはこれらのめっきを多層にした場合のめっき層、さらにはアルミニウム、ステンレス、銅、真鍮などの金属製品に本発明の硬化液を塗布することが出来る。

金属製品への本発明による塗布液の塗布は、浸漬、ロールコート、スプレー塗布などの使用法により実施できる。塗膜の付着量は、十分な耐食性を得るには0.1μm以上とするのが好ましい。塗膜は、溶剤により洗浄して、加熱硬化させる。加熱温度は一般に150〜350℃で、加熱時間は30秒〜60分程度である。

高度の耐食性を求める場合には、金属製品の表面に下塗としてクロムート処理を施し、その上に上記塗布液を塗布する。クロムート処理は通常の反応型もしくは塗布型クロムートを適用する。

次に、実施例により本発明を例示する。実施例において、割合および%は、特に指定がない限り重量割合および重量%である。

実施例

特開昭61-182940(4)

加水分解して用いるか、あるいは各成分を混合後に共部分加水分解した後で塗布することが好ましい。

この部分加水分解に触媒を用いることもできる。使用しうる触媒としては、防錆性への影響を考慮してアルカリ性のものが好ましいが、酸性のものも使用できる。部分加水分解あるいは部分共加水分解は、少量の水および好ましくは触媒を作用させながら適度の加熱下に徐々に進行させることができる。

本発明で用いる塗布液には、さらに硬化促進触媒、脂肪族不飽和結合の重合を抑制するための重合防止剤などの添加剤を加えることもできる。また、加工性を改良するために、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂などの有機増粘剤、防錆剤、無機充填材、消泡剤などを添加することもできる。

本発明は、防食液として塗布される各種の金属製品に適用できる。たとえば、鉄めっき鋼板、あるいは亜鉛-鉄、亜鉛-ニッケル、亜鉛-アルミニ

実施例A

イソプロピルアルコール(IPAと略称)80部に3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS-Eと略称)10部を溶解し、得られた溶液にグリシジルメタクリレート(GMAと略称)10部を20℃で3時間静置を行い、塗布液を得た。

塗布液B

3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(MOPS-Eと略称)15部、ネトラエトキシシラン(ES-28と略称)5部、およびIPA40部を混合し、この混合液に29%アンモニア水0.05部、水5部およびIPA35部からなる混合液を62℃で5時間かけて攪拌し、さらに同温度で3時間静置を行い、塗布液を得た。

塗布液C

IPA95部、水1部、MOPS-E3部、GMA10部、およびエチルシランの部分加水分解物(ES-40と略称)1部を混合し、これにAPS-E10部を60℃で5時間かけて攪拌し、同温度で3時間静置し

て、塗布液Cを得た。

塗布液D

3-（α-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン（44.5 g と増量）7 部を IPA 80 部に溶解し、この溶液に GMA 13 部を10秒で3時間かけて滴下して反応させ、さらに同温度で3時間静置して、アミノシラン化合物を得た。これとは別に、ビニルトリメトキシシラン（VTS-N と増量）3 部、ES-40 3 部および IPA 10 部を混合し、この混合液に、水 1 部、0.05% HCl 増量 1 部および IPA 5 部からなる混合液を8秒で3時間かけて滴下し、さらに同温度で2時間反応させて熟成を行った。この液と、上で得たアミノシラン含有液とを混合して、塗布液Dを得た。

以上の塗布液A～Dの組成を次の表1表にまとめて示す（カッコ内の数字は重量部）。

特開号61-182940(8)

表1 組成

塗布液	A	B	C	D
アミノシラン	APS-E (10)		APS-E (10)	AAS-N (7)
ビニルエポキシ	GMA (10)		GMA (10)	GMA (13)
ビニルシラン		HDP3-N (15)	HDP3-N (2)	VTS-N (3)
環状エステル		ES-28 (5)	ES-40 (1)	ES-40 (3)
増量	IPA (80)	IPA、水 (75, 5)	IPA (95)	IPA (95)

次に、厚さ0.5 mmの電氣絶縁めっき銅板および亜鉛-ニッケル合金電氣めっき銅板（めっき付着量はいずれも片面 20 g/m²）、ならびに同じ厚さのアルミニウム板を無処理した後、前記塗布液を乾燥温度重量比が1 g/φになるように塗布塗布し、250 °Cでのオープン中で10分間焼付けて、皮膜を硬化させた。

クロマト処理を施す場合には、上記塗布液を塗布する前に、クロマト処理液（関西ペイント製、アフロメットC）を、クロマト層量が約 100 g/φになるように塗布し、150 °Cでのオープンで10

分間の焼付を行って、クロマト皮膜を形成した。

得られた各試験片を耐食性試験（塩水噴霧試験）および耐アルカリ性試験に付して、本発明により形成した硬化皮膜の性能を調べた。塩水噴霧試験は、100時間、さらに場合により400 時間行った。耐アルカリ性試験は、pH13のNaOH水溶液に試験片を8秒で1 分間浸漬して評価した。

比較のために、同条件でクロマト皮膜のみを形成したもの、およびエチルシリケート（ES-40）の硬化皮膜を形成した試験片についても同様に試験した。

結果を次の表2表に示す。表2表から明らかなように、本発明に係る試験片は、耐食性および耐アルカリ性のいずれが非常に良好であった。

表2 結果

	試 材	下地の処理	塗布液	塩水噴霧試験		耐アルカリ性試験
				100 時間	400 時間	
試験片1	2φ0.5mm銅板	—	A	試験 5 分	—	中
「2	「	—	B	「 10 分	—	良
「3	「	—	C	「 5 分	—	良
「4	「	—	D	「 10 分	—	良
「5	「	クロマト	B	「 5 分	試験 5 分	良
「6	1φ1-2φ0.5mm銅板	—	B	「 5 分	—	良
「7	「	—	C	「 5 分	—	良
「8	アルミニウム板	—	B	「 5 分	試験 10 分	良
試験片1	2φ0.5mm銅板	クロマト	—	試験 10 分	—	—
「2	「	—	エチルシリケート	「 70 分	—	劣

※ 耐アルカリ性： 良： 試験通過なし、 中： 試験一部通過、 劣： 試験不通過

特開特 61-182940 (B) 1

(発明の効果)

本発明にかかる硬化皮膜を有する金属製品は、そのままで良好な耐食性を示すので、一般の粉末金属製品として有用である。また、この硬化皮膜は電解鍍膜その他の塗膜膜との密着性がよいので、塗膜下地、特に電鍍塗膜の下地としても好適である。塗膜の場合には、アルカリ脱脂処理されてから塗膜されることが多いが、本発明により形成される硬化皮膜は耐アルカリ性も非常に優れているので、アルカリ脱脂時に塗膜が剥離しにくいという利点もある。さらに、硬化皮膜と金属製品との密着性が優れていて、加工を受けても皮膜剥離が起こりにくく、十分な性能を発揮するほか、耐腐蝕性などの耐汚染性にも優れている。

出願人 住友金属工業株式会社

チッソ株式会社

代理人 井上士 広 越 繁 一

第1頁の続き

発明者 石田 英 男 横浜市港南区大久保2丁目30番7号
発明者 大 塚 博 横浜市港南区野庭町670番地

Publication Number: JP 61-182940

Publication Date: August 15, 1986

Inventors: SHIODA Toshiaki; NISHIHARA Minoru; WAKANO Shigeru;
OGUSHI Masuhito; ISHIDA Hideaki; OTSUKA Hiroshi

5 Applicants: SUMITOMO METAL INDUSTRIES LTD.
CHISSO CORPORATION

- 10 A metal product having, on a surface thereof, a cured
coating film formed by application and baking of a coating
liquid selected from the group consisting of
- (a) --- ,
- (b) --- , and
- 15 (c) a coating liquid containing, as a film component,
a reaction mixture obtained by mixing
- an amino group-containing alkoxysilane or its
 partial hydrolysate, and an aliphatic unsaturated
 bond-containing epoxy compound, said alkoxysilane
- 20 or its partial hydrolysate and said epoxy compound
 having been reacted or not reacted with each other,
 or their partial hydrolysates;
- an aliphatic unsaturated bond-containing
 alkoxysilane or its partial hydrolysate; and
- 25 a silicate ester or its partial hydrolysate; or
a co-partially hydrolysate of the reaction mixture.

The amino group-containing alkoxysilane to be used in the present invention is not particularly limited to a specific compound, as long as the compound contains both of a structure of an amine having an active hydrogen in the molecule, namely, a primary or secondary amine, and a structure of a hydrolyzable silane. A typical example of the amino group-containing alkoxysilane, which is of practical use and easily available from the market includes 3-aminopropyl-trietoxysilane, and another example thereof includes 3-(n-aminoethyl)aminopropyl-trimethoxysilane.

As the above-mentioned alkoxysilane, in the same manner as when used as a silane-coupling agent, an alkoxysilane partially hydrolyzed in advance, namely, a partial hydrolysate of an alkoxysilane in the form of an oligomer obtained by partial dehydration condensation may be used.